

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03465461 **Image available**
TETRAHYDROPYRIMIDINE COMPOUND, ITS PRODUCTION AND PREPARATION
THEREOF

PUB. NO.: 03-128361 [JP 3128361 A]

PUBLISHED: May 31, 1991 (19910531)

INVENTOR(s): UNEME HIDEKI

MINAMIDA ISAO

HIGUCHI NORIKO

OKAUCHI TETSUO

APPLICANT(s): TAKEDA CHEM IND LTD [000293] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 01-273035 [JP 89273035]

FILED: October 19, 1989 (19891019)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a safe insecticide containing a tetrahydropyrimidine compound and salt thereof, having low toxicity to human and domestic animals, fishes and natural enemies, having excellent control effect on vermins and useful for agriculture.

CONSTITUTION: The objective compound containing a compound expressed by formula I (R_1 to R_4 are H, hydrocarbon or heterocycle; X is electron attracting group) and salt thereof. A compound expressed by formula II(R_{1a} and R_{3a} are H, hydrocarbon or heterocycle and at least one is the formula $(CH_2)_n-R_5$ (R_5 is heterocycle, etc.; n is 0 or 1)) contained in the compound expressed by formula I is new compound and is obtained by reacting, e.g. a compound expressed by formula III and salt thereof with an amine expressed by the formula R_4-NH_2 and salt thereof and formaldehyde. The compound expressed by formula I is preferably applied normally at an amount 0.3-3000g, preferably 50g-1000g per ha.

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-128361

⑤ Int. Cl. 5

C 07 D 239/06
 A 01 N 43/54
 C 07 D 401/12
 417/12

識別記号

E

府内整理番号
 6529-4C
 8930-4H
 7451-4C
 9051-4C

④ 公開 平成3年(1991)5月31日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全21頁)

⑥ 発明の名称 テトラヒドロピリミジン化合物、その製造法及び製剤

⑦ 特願 平1-273035

⑧ 出願 平1(1989)10月19日

優先権主張 ⑨ 昭63(1988)10月26日 ⑩ 日本(JP) ⑪ 特願 昭63-270064
 ⑨ 平1(1989)7月17日 ⑩ 日本(JP) ⑪ 特願 平1-184312

⑫ 発明者 采女英樹 大阪府大阪市東淀川区瑞光1丁目6番31号 武田薬品瑞光
 荘内

⑫ 発明者 南田勲 兵庫県川辺郡猪名川町伏見台2丁目5番地91

⑫ 発明者 樋口典子 大阪府松原市松ヶ丘2丁目3番9号

⑫ 発明者 岡内哲夫 大阪府枚方市堤町10番11号

⑬ 出願人 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町2丁目3番6号

⑭ 代理人 弁理士 岩田弘 外4名

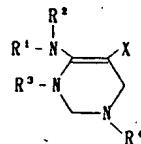
明細書

1. 発明の名称

テトラヒドロピリミジン化合物、その製造法及
 び製剤

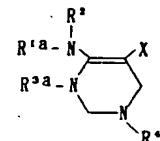
2. 特許請求の範囲

(1)式



[式中、R¹、R²、R³及びR⁴は同一または相
 異なり水素、置換されていてもよい炭化水素基また
 は置換されていてもよい複素環基を、Xは電子吸
 引基を示す。]で表わされるテトラヒドロピリミ
 ジン化合物またはその塩を含有することを特徴と
 する殺虫剤。

(2)式



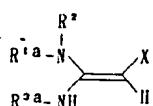
[式中、R¹、R²、R³及びR⁴は同一または相
 異なり水素、置換されていてもよい炭化水素基また
 は置換されていてもよい複素環基であって、

R¹及びR³の少なくとも1つは式-(CH₂)n
 -R⁵(式中R⁵は置換されていてもよい複素環基
 または置換された炭化水素基を、nは0または1
 を示す)で表わされる基を、Xは電子吸引基を示
 す。]で表わされるテトラヒドロピリミジン化合
 物またはその塩。

(3) R⁵がハロゲノピリジルまたはハロゲノチア
 ゾリルである請求項(2)記載のテトラヒドロピリ
 ミジン化合物またはその塩。

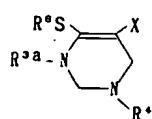
(4) テトラヒドロピリミジン化合物またはその塩
 が請求項(2)または(3)記載の化合物である請求
 項(1)記載の殺虫剤。

(5)(i)式

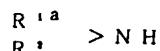


[式中、R^{1a}、R²、R^{3a}及びXは請求項(2)記載と同意義を示す。]で表わされる化合物またはその塩と式 R⁴-NH₂

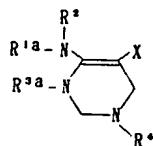
[式中、R⁴は請求項(2)記載と同意義を示す。]で表わされるアミン類またはその塩とホルムアルデヒドとを反応させるか、(ii)式



[式中、R^{3a}、R⁴及びXは請求項(2)記載と同意義を、R⁶は低級アルキル基を示す。]で表わされる化合物またはその塩と式



式



[式中、R^{1a}、R²、R^{3a}、R⁴及びXは請求項(2)記載と同意義を示す。]で表わされるテトラヒドロピリミジン化合物またはその塩の製造法。

3. 発明の詳細な説明

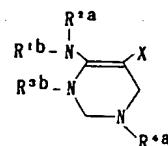
産業上の利用分野

本発明は、殺虫剤として有用なテトラヒドロピリミジン化合物またはその塩、その製造法及びそれを含有する殺虫剤に関する。

従来の技術

従来から多種の有害生物防除効果を有する合成化合物が殺虫剤として使用されているが、その大部分のものは有機リン酸エステル、カルバミン酸エステル、有機含塩素化合物あるいはビレスロイド等の物質である。これらの中でも特に四環の化合物が、多用されることによって、例えば、

[式中、R^{1a}及びR⁴は請求項(2)記載と同意義を示す。]で表わされるアミン類またはその塩とを反応させるか、または(iii)式



[式中、R^{1b}、R^{2a}、R^{3b}及びR^{4a}は少なくとも1つが水素を他に置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を、Xは請求項(2)記載と同意義を示す。]で表わされる化合物またはその塩と式



[式中、R⁷は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を、Yはハロゲン、またはハロゲンで置換されていてもよいアルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基またはアシルオキシ基を示す。]で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする。

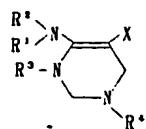
害虫の殺虫剤抵抗性の増大のような弊害が起こり、現に各地で問題となっていることは周知のとおりである。また上記殺虫剤のうち、いくつかのものは殺虫力が大きくて、人畜毒性や魚毒性が高く、時には害虫の天敵に対しても毒性を表わしたり、また土壌等への残留性が強すぎるなど、実用上は必ずしも満足できる効果が得られていないのが現状である。

発明が解決しようとする課題

本発明は、この様な現状において、人畜毒性、魚毒性及び天敵に対する毒性が低く、安全でかつ害虫に対して優れた防除効果を有する、新規な殺虫剤を提供する。

課題を解決するための手段

本発明者らは、上記諸問題を解決すべく、従来使用してきた殺虫剤とは全く構造の異なった新規殺虫剤を見いだすため、長年鋭意研究を続けてきた。その結果

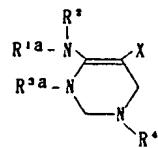


[I]

[式中、R¹、R²、R³及びR⁴は同一または相異なり水素、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を、Xは電子吸引基を示す。]で表わされるテトラヒドロピリミジン化合物及びその塩が、意外にも非常に強い殺虫作用を有することを知見し、さらに毒性の低いことも知見し、さらに検討を重ねて、本発明を完成するにいたった。すなわち本発明は

(1) テトラヒドロピリミジン化合物[I]又はその塩を含有することを特徴とする殺虫剤、

(2) 化合物[I]に含まれる式



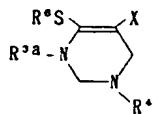
[Ia]

[式中、R'^{1a}、R¹、R'^{3a}及びR⁴は同一または相

またはその塩と式



[式中の記号は前記と同意義]で表わされるアミン類またはその塩とホルムアルデヒドとを反応させるか、(ii)式

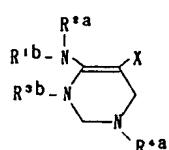


[IV]

[式中、R'^{3a}、R⁴及びXは前記と同意義を、R⁶は低級アルキル基を示す。]で表わされる化合物またはその塩と式



[式中の記号は前記と同意義]で表わされるアミン類またはその塩とを反応させるか、または(iii)式



[VI]

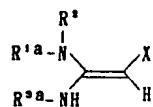
異なり水素、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基であって、

R'^{1a}及びR'^{3a}の少なくとも1つは式-(C_nH_{2n+1})_n-R⁵(式中R⁵は置換されていてもよい複素環基または置換された炭化水素基を、nは0または1を示す)で表わされる基を、Xは前記と同意義を示す。]で表わされる新規なテトラヒドロピリミジン化合物またはその塩、

(3) R⁵がハロゲノピリジル基またはハロゲノチアゾリル基である第(2)項記載のテトラヒドロピリミジン化合物またはその塩、

(4) テトラヒドロピリミジン化合物またはその塩が第(2)または(3)項記載の化合物である第(1)項記載の殺虫剤、

(5)(i)式



[II]

[式中の記号は前記と同意義]で表わされる化合物

[式中、R'^{1b}、R'^{3a}、R'^{5b}及びR'^{6a}は少なくとも1つが水素を他は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を、Xは前記と同意義を示す。]で表わされる化合物またはその塩と式



[式中、R⁷は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を、Yはハロゲン、またはハロゲンで置換されていてもよいアルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基またはアシルオキシ基を示す。]で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする、テトラヒドロピリミジン化合物[I^a]またはその塩の製造法に関する。

上記式中、R¹、R²、R³、R⁴、R'^{1a}、R'^{3a}、R'^{1b}、R'^{3a}、R'^{5b}、R'^{6a}及びR⁷で示される「置換されていてもよい炭化水素基」の炭化水素基、及びR⁵で示される「置換された炭化水素基」の炭化水素基としては、たとえばメチル、エチル、ブ

ロビル、イソプロビル、ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、ベンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル等の炭素数1～15のアルキル基、たとえばシクロプロビル、シクロブチル、シクロベンチル、シクロヘキシル等の炭素数3～10のシクロアルキル基、たとえばビニル、アリル、2-メチルアリル、2-ブテンイル、3-ブテンイル、3-オクテニル等の炭素数2～10のアルケニル基、たとえばエチニル、2-プロピニル、3-ヘキシル等の炭素数2～10のアルキニル基、たとえばシクロプロベニル、シクロベンテニル、シクロヘキセニル等の炭素数3～10のシクロアルケニル基、たとえばフェニル、ナフチル等の炭素数6～10のアリール基、たとえばベンジル、フェニルエチル等の炭素数7～10のアラルキル基が用いられる。また、「置換されていてもよい炭化水素基」の置換基及び「置換された炭化水素基」の置換基としては、たとえばニトロ、水酸基、オキソ、

アミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、シクロヘキシルアミノ、アニリノ等の置換アミノ、たとえばアセチルなどのC₁₋₄アシル、ベンゾイル、たとえば2-または3-チエニル、2-または3-フリル、3-、4-または5-ピラゾリル、2-、4-または5-チアゾリル、3-、4-または5-イソチアゾリル、2-、4-または5-オキサゾリル、3-、4-または5-イソオキサゾリル、2-、4-または5-イミダゾリル、1-、2-、3-または1-、2-、4-トリアゾリル、1Hまたは2H-テトラゾリル、2-、3-または4-ビリジル、2-、4-または5-ビリミジル、3-または4-ビリダニジル、キノリル、イソキノリル、インドリル等の酸素、硫黄、窒素から選ばれたヘテロ原子を1～4個含む5～6員複素環基（これらの複素環基はたとえばBr、Cl、F等のハロゲン、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル等のC₁₋₄アルキル、o-、m-またはp-クロロフェノキシ、o-、m-またはp-ブロモフェノキシ等のハロゲノフェノテン等で1～4個置換さ

チオキソ、シアノ、カルバモイル、カルボキシル、たとえばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等のC₁₋₄アルコキシカルボニル、スルホ、たとえばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン、たとえばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、*s*-ブトキシ、*t*-ブトキシ等の炭素数1～4の低級アルコキシ、フェノキシ、たとえばo-、*m*-又はp-クロロフェノキシ、o-、*m*-又はp-ブロモフェノキシ等のハロゲノフェノキシ、たとえばメチルチオ、エチルチオ、*n*-ブロピルチオ、イソブロピルチオ、*n*-ブチルチオ、*t*-ブチルチオ等の炭素数1～4の低級アルキルチオ、フェニルチオ、たとえばメチルスルフィニル、エチルスルフィニル等のC₁₋₄アルキルスルフィニル、たとえばメチルスルホニル、エチルスルホニル等のC₁₋₄アルキルスルホニル、アミノ、たとえばアセチルアミノ、プロピオニルアミノ等のC₂₋₄アシルアミノ、たとえばメチルアミノ、エチルアミノ、*n*-ブロピルアミノ、イソブロピルアミノ、*n*-ブチル

れでいてもよい）、たとえばジフルオロメチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、トリクロロエチル等の炭素数1～10のハロアルキル基等から選ばれる1～5個が用いられるほか、炭化水素基がアリール、アラルキル、シクロアルキル、シクロアルケニルである場合には上記のようなアルキル、アルケニル、アルキニル、アリール等が1～5個置換していてもよい。

R¹、R²、R³、R⁴、R^{1a}、R^{2a}、R^{3b}、R^{2b}、R^{3a}、R^{4b}、R^{4a}、R⁵及びR⁶で示される「置換されていてもよい複素環基」の複素環基としては、たとえば酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を1～5個含む5～8員環またはその縮合環などが用いられ、その具体例としては、たとえば2-または3-チエニル、2-または3-フリル、2-または3-ピロリル、2-、3-または4-ビリジル、2-、4-または5-オキサゾリル、2-、4-または5-チアゾリル、3-、4-または5-イソチアゾリル、3-、4-または5-イソオキサゾリル、2-、4-または5-イミダゾリル、3-、4-または5-トリアゾリル、2-、4-または5-ブロモフェノキシ等で1～4個置換さ

ゾリル, 3-, 4-または5-イソオキサゾリル, 3-, 4-または5-イソチアゾリル, 3-または5-(1, 2, 4-オキサジアゾリル), 1, 3, 4-オキサジアゾリル, 3-または5-(1, 2, 4-チアジアゾリル), 1, 3, 4-チアジアゾリル, 4-または5-(1, 2, 3-チアジアゾリル), 1, 2, 5-チアジアゾリル, 1, 2, 3-トリアゾリル, 1, 2, 4-トリアゾリル, 1H-または2H-テトラゾリル, N-オキシド-2-, 3-または4-ビリジル, 2-, 4-または5-ビリミジニル, N-オキシド-2-, 4-または5-ビリミジニル, 3-または4-ビリダジニル, ピラジニル, N-オキシド-3-または4-ビリダジニル, ベンゾフリル, ベンゾチアゾリル, ベンゾオキサゾリル, トリアジニル, オキソトリアジニル, テトラゾロ[1, 5-b]ビリダジニル, トリアゾロ[4, 5-b]ビリダジニル, オキソイミダジニル, ジオキソトリアジニル, ピロリジニル, ピペリジニル, ピラニル, チオピラニル, 1, 4-オキサジニル, モルホリニル, 1, 4-チアジニル, 1, 3-チアジニル, ピペラジニル,

えはビリジル、チアゾリル等が、C₆₋₁₀アリール基としては、たとえばフェニル等が繁用され、これらの基はたとえば塩素、臭素等のハロゲンで1~3個置換されていてもよい。R^a及びR^{s_a}の好ましい例は、たとえば水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等のC₁₋₄アルキル基、ホルミル等のC₁₋₄アシル基等であり、特に好ましいのは水素である。R^{s_a}、R^{s_a}及びR^{s_b}の好ましい例は、たとえば上記Rⁱ、R^{i_a}及びR^{i_b}の好ましい例で述べたもの等であって、Rⁱ、R^{i_a}及びR^{i_b}で示される基と相異なる場合が特に好ましい。R^{s_a}及びR^{s_b}は、目的物[1]の殺虫効果にそれほど影響を与えないで種々の基を示すことができるが、たとえばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル等のC₁₋₄アルキル基、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル等のヒドロキシ-C₁₋₄アルキル基、プロモメチル、クロロエチル、トリフルオロエチル等のハロゲノ

ベンゾイミダゾリル、キノリル、イソキノリル、シンノリニル、フタラジニル、キナゾリニル、キノキサリニル、インドリジニル、キノリジニル, 1, 8-ナフチリジニル、ブリニル、ブテリジニル、ジベンゾフラニル、カルバゾリル、アクリジニル、フェナシトリジニル、フェナジニル、フェノチアジニル、フェノキサジニルなどが用いられる。また、「置換されていてもよい複素環基」の置換基としては、たとえば上記「置換されていてもよい炭化水素基」の置換基で述べたもの等から選ばられた1~5個が用いられる。

Rⁱ、R^{i_a}及びR^{i_b}の好ましい例は、たとえば水素、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル等のC₁₋₄アルキル基、式-(C_{H₂})_n-R^{s_a}(式中R^{s_a}はハロゲンで置換されていてもよい5または6員含窒素複素環基またはC₆₋₁₀アリール基を、nは前記と同意義を示す)で表わされる基等である。ここにおいて、R^{s_a}で示される5または6員含窒素複素環基としては、たと

-C₁₋₄アルキル基、シクロプロピル、シクロベントル、シクロヘキシル等のC₃₋₈シクロアルキル基、式-(C_{H₂})_n-R^{s_a}(式中の記号は前記と同意義)で表わされる基等が繁用され得る。

R^{s_a}としては、たとえばメチル、エチル、n-ブロピル、イソブロピル、n-ブチル、t-ブチル等の炭素数1~4の低級アルキル基が用いられる。nは0または1を示す。

Xで示される電子吸引基としては、たとえばシアノ、ニトロ、アルコキシカルボニル(たとえばメトキシカルボニル、エドキシカルボニル等のC₁₋₄アルコキシカルボニル等)、ヒドロキシカルボニル、C₆₋₁₀アリール-オキシカルボニル(たとえばフェノキシカルボニル等)、複素環オキシカルボニル(複素環基としては上記のもの等が用いられ、たとえばビリジルオキシカルボニル、チエニルオキシカルボニル等)、たとえばハロゲン(Cl、Br等)等で置換されていてもよいC₁₋₄アルキルスルホニル(たとえばメチルスルホニル、トリフルオロメチルスルホニル、エチルスルホニ

ル等)、アミノスルホニル、ジ-C₁₋₄アルコキシホスホリル(たとえばジエトキシホスホリル等)、たとえばハロゲン(Cl、Br等)等で置換されていてもよいC₁₋₄アシル(たとえばアセチル、トリクロロアセチル、トリフルオロアセチル等)、カルバモイル、C₁₋₄アルキルスルホニルチオカルバモイル(たとえばメチルスルホニルチオカルバモイル等)等が用いられる。好ましい電子吸引基はたとえばニトロ等である。

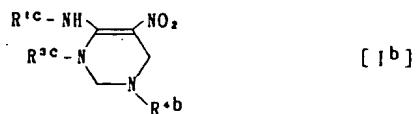
Yで示されるハロゲンとしては、たとえば塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等が用いられ、ハロゲン(Cl、Br、F等)で置換されていてもよいアルキルスルホニルオキシ基としては、たとえばメタンスルホニルオキシ、エタンスルホニルオキシ、ブタンスルホニルオキシ、トリブルオロメタンスルホニルオキシ等のハロゲンで1～3個置換されていてもよい炭素数1～4のアルキルスルホニルオキシ等が用いられ、ハロゲンで置換されていてもよいアリールスルホニルオキシ基としては、たとえばベンゼンスルホニルオキシ、p-トルエンス

換されていてもよいC₇₋₁₀アラルキル基を示す。]で表わされる化合物等がある。ここにおいて

R^{1c}、R^{3c}及びR^{4b}で示されるC₁₋₄アルキル基あるいはR^{4b}で示されるC₁₋₄アルキル基で置換されていてもよいC₇₋₁₀アラルキル基のC₁₋₄アルキル基としては、たとえばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、t-ブチル等が用いられる。R^{4b}で示されるハロゲンで置換されていてもよいC₇₋₁₀アラルキル基のハロゲンとしては、塩素、臭素等が用いられる。R^{4b}で示されるハロゲンまたはC₁₋₄アルキル基で置換されていてもよいC₇₋₁₀アラルキル基の具体例としては例えばベンジル、p-クロロベンジル、p-メチルベンジル、フェニルエチル等が用いられる。R^{4b}は、たとえば6-クロロ-3-ビリジル、6-ブロモ-3-ビリジル、6-クロロ-2-ビリジル、5-ブロモ-3-ビリジル等のハロゲノビリジル基を、または2-クロロ-5-チアゾリル、2-ブロモ-5-チアゾリル、2

ルホニルオキシ、p-ブロモベンゼンスルホニルオキシ、メシチレンスルホニルオキシ等のハロゲン(Cl、Br、F等)で1～4個置換されていてもよい炭素数6～10のアリールスルホニルオキシ基等が用いられ、ハロゲンで置換されていてもよいアシルオキシ基としては、たとえばアセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ベンゾイルオキシ等が用いられる。

テトラヒドロピリミジン化合物[I]またはその塩の好ましい例としては、たとえば



[式中、R^{1c}及びR^{3c}の1つは式-C₆H₄-R^{4b}(式中R^{4b}はハロゲノビリジル基またはハロゲノチアゾリル基を示す)で表わされる基を、他はC₁₋₄アルキル基を示し、R^{4b}はC₁₋₄アルキル基またはハロゲンあるいはC₇₋₁₀アルキル基で置

ークロロ-4-チアゾリル等のハロゲノチアゾリル基を示す。

また、テトラヒドロピリミジン化合物[I]、[I^a]、[I^b]の塩としては、例えば塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、リン酸、硫酸、過塩素酸などの無機酸、例えばギ酸、酢酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、シュウ酸、コハク酸、安息香酸、ピクリン酸、p-トルエンスホン酸などの有機酸との塩が用いられてもよい。

テトラヒドロピリミジン化合物[I]またはその塩を殺虫剤として使用するにあたっては、一般の農薬のとり得る形態、即ち、化合物[I]またはその塩の1種又は2種以上を使用目的によって適当な液体の担体に溶解するか分散させ、または適当な固体担体と混合するか吸着させ、乳剤、油剤、水和剤、粉剤、粒剤、錠剤、填縫剤、軟膏などの剤型として使用する。これらの製剤は必要ならばたとえば乳化剤、懸濁剤、展着剤、浸透剤、湿润剤、粘漿剤、安定剤などを添加してもよく、自体公知の方法で調製することができる。

殺虫剤中の有効成分の含有割合は使用目的によつて異なるが、乳剤、水和剤などは10～90重量%程度が適当であり、油剤、粉剤などとしては0.1～10重量%程度が適当であり、粒剤としては1～20重量%程度が適当であるが、使用目的によつては、これらの濃度を適宜変更してもよい。乳剤、水和剤などは使用に際して、水などで適宜希釈増量(たとえば100～100000倍)して散布する。

使用する液体担体(溶剤)としては、例えば水、アルコール類(たとえば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロビルアルコール、イソブロビルアルコール、エチレングリコールなど)、ケトン類(たとえば、アセトン、メチルエチルケトンなど)、エーテル類(たとえば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなど)、脂肪族炭化水素類(たとえば、ケロシン、灯油、燃料油、機械油など)、芳香族炭化水

シグリコール、ベクチン、たとえばモノステアリン酸グリセリンエステル等の高級脂肪酸の多価アルコールエステル、たとえばメチルセルロース等のセルローズ誘導体、アルギン酸ナトリウム、ペントナイト、高級アルコール、たとえばグリセリン等の多価アルコール、ワセリン、白色ワセリン、流動パラフィン、豚脂、各種植物油、ラノリン、脱水ラノリン、硬化油、樹脂類等の1種または2種以上、あるいはこれらに下記に示す各種界面活性剤を添加したもの等が適宜使用される。

乳化剤、展着剤、浸透剤、分散剤などとして使用される界面活性剤としては、必要に応じて石けん類、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類[例、ノイゲン[®]、イー・エー-142(E-A 142)[®]]、第一工業製薬(株)製、ノナール[®]：東邦化学(株)製]、アルキル硫酸塩類[例、エマール10[®]、エマール40[®]：花王(株)製]、アルキルスルホン酸塩類[例、ネオゲン[®]、

素類(たとえば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、メチルナフタレンなど)、ハロゲン化炭化水素類(たとえば、メチレンクロリド、クロロホルム、四塩化炭素など)、酸アミド類(たとえば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)、エステル類(たとえば、酢酸エチル、酢酸ブチル、脂肪酸グリセリンエステルなど)、ニトリル類(たとえば、アセトニトリル、プロピオニトリルなど)などの溶媒が適当であり、これらは1種または2種以上を適当な割合で混合して適宜使用することができる。

固体担体(希釈・增量剤)としては、植物性粉末(たとえば、大豆粉、タバコ粉、小麦粉、木粉など)、鉱物性粉末(たとえば、カオリン、ペントナイト、酸性白土などのクレイ類、滑石粉、ロウ石粉などのタルク類、珪藻土、雲母粉などのシリカ類など)、アルミナ、硫黄粉末、活性炭などが用いられ、これらは1種又は2種以上を適当な割合で混合して適宜使用することができる。

また、軟膏基剤としては、たとえばポリエチレ

ネオゲンT[®]：第一工業製薬(株)製、ネオベレツクス[®]：花王(株)製]、ポリエチレングリコールエーテル類[例、ノニボール85[®]、ノニボール100[®]、ノニボール160[®]]；三洋化成(株)製]、多価アルコールエステル類[例、トウイーン20[®]、トウイーン80[®]：花王(株)製]などの非イオン系及びアニオン系界面活性剤が適宜用いられる。

又、テトラヒドロビリミジン化合物[!]またはその塩と例えば他種の殺虫剤(ビレスリン系殺虫剤、有機リン系殺虫剤、カルバメート系殺虫剤、天然殺虫剤など)、殺ダニ剤、殺線虫剤、除草剤、植物ホルモン剤、植物発育調節物質、殺菌剤(たとえば銅系殺菌剤、有機塩素系殺菌剤、有機硫黄系殺菌剤、フェノール系殺菌剤など)、共力剤、誘引剤、忌避剤、色素、肥料などを配合し、適宜混合使用することも可能である。

テトラヒドロビリミジン化合物[!]及びその塩は、衛生害虫、動植物寄生昆虫の防除に有効であつ

て、害虫の寄生する動植物に直接散布するなど、昆虫に直接接触させることによって強い殺虫作用を示すが、より特徴のある性質としては、薬剤を根、葉、茎等から植物に一旦吸収させた後、この植物を害虫が吸汁、咀嚼あるいはこれに接触することによっても強い殺虫作用を示す点にある。このような性質は吸汁性、咬食性の昆虫を駆除するために有利である。又、化合物[I]及びその塩は植物に対する薬害も少なく、かつ魚類に対する毒性も低いなど、農薬用害虫防除剤として安全かつ有利な性質を併せ持っている。

テトラヒドロビリミジン化合物[I]またはその塩を含有する製剤は、具体的には、たとえばナガメ(*Eurydema rugosum*)、イネクロカメムシ(*Scotinophara lurida*)、ホソヘリカメムシ(*Riptortus clavatus*)、ナシグンバイ(*Stephanitis nashi*)、ヒメトビウンカ(*Laodelphax striatellus*)、トビイロウンカ(*Nilaparvata lugens*)、ツマグロヨコバイ(*Nephrotettix cincticeps*)、ヤノネカイガラム

イネゾウムシ(*Echinocnemus squameus*)等の甲虫目害虫、たとえばイエバエ(*Musca domestica*)、アカイエカ(*Culex pipiens pallens*)、ウシアブ(*Tabanus trigonus*)、タマネギバエ(*Delia antiqua*)、タネバエ(*Delia platura*)等の双翅目害虫、たとえばトノサマバッタ(*Locusta migratoria*)、ケラ(*Gryllotalpa africana*)等の直翅目害虫、たとえばチャバネゴキブリ(*Blattella germanica*)、クロゴキブリ(*Periplaneta fuliginosa*)等のゴキブリ科害虫、たとえばナミハダニ(*Tetranychus urticae*)、ミカンハダニ(*Panonychus citri*)、カンザワハダニ(*Tetranychus kanzawai*)、ニセナミハダニ(*Tetranychus cinnabarinus*)、リンゴハダニ(*Panonychus ulmi*)、ミカンサビダニ(*Aculops pelekassi*)等のダニ目害虫、たとえばイネシンガレセンチュウ(*Aphelenchoides besseyi*)等の線虫などの防除に特に有効である。

かくして得られる本発明の殺虫剤は、毒性が極めて少なく安全で、優れた農薬である。そして、

シ(*Unaspis yanonensis*)、ダイズアブラムシ(*Aphis glycines*)、ニセダイコンアブラムシ(*Lipaphis erysimi*)、ダイコンアブラムシ(*Brevicoryne brassicae*)、ワタアブラムシ(*Aphis gossypii*)等の半翅目害虫、たとえばハスモンヨトウ(*Spodoptera litura*)、コナガ(*Plutella xylostella*)、モンシロチョウ(*Pieris rapae crucivora*)、ニカメリガ(*Chilo suppressalis*)、タマナギンウワバ(*Autographa nigrisigna*)、タバコガ(*Nelicoverpa assulta*)、アワヨトウ(*Pseudaletia separata*)、ヨトウガ(*Mamestra brassicae*)、リンゴコカクモンハマキ(*Adoxophyes orana fasciata*)、ワタノメイガ(*Notarcha derogata*)、コブノメイガ(*Cnaphalocrocis medinalis*)、ジャガイモガ(*Phthorimaea operculella*)等の鱗翅目害虫、たとえばニジュウヤホシテントウムシ(*Epilachna vigintioctopunctata*)、ウリハムシ(*Aulacophora femoralis*)、キスジノミハムシ(*Phyllotreta striolata*)、イネドロオイムシ(*Oulema oryzae*)、

本発明の殺虫剤は、従来の殺虫剤と同様の方法で用いることができ、その結果従来品に比べて優れた効果を發揮することができる。たとえば、本発明の殺虫剤は、対象の害虫に対してたとえば育苗箱処理、作物の茎葉散布、虫体散布、水田の水中施用あるいは土壤処理などにより使用することができる。そして、その施用量は、施用時期、施用場所、施用方法等々に応じて広範囲に変えることができるが、一般的にはヘクタール当たり有効成分(テトラヒドロビリミジン化合物[I]またはその塩)が0.3g~3000g好ましくは50g~100gとなるように施用することが望ましい。また、本発明の殺虫剤が水和剤である場合には、有効成分の最終濃度が0.1~1000ppm好ましくは10~500ppmの範囲となるように希釀して使用すればよい。

テトラヒドロビリミジン化合物[I^a]またはその塩は次のような方法(A)~(F)等によって製造することができる。下記の製法によって、化合

物[Ⅰ^a]が遊離の化合物で得られる場合は、上記したような塩に、また塩の形で得られる場合は遊離の化合物に、それぞれ常法に従って変換することができる。また、化合物[Ⅰ^a]に含まれる化合物が他種の化合物[Ⅰ^a]を製造する原料に用いられる時は遊離のままあるいは塩として用いてよい。而して、下記の製法の記載において、化合物[Ⅰ^a]、[Ⅱ]、[Ⅲ]、[Ⅳ]、[Ⅴ]、[Ⅵ]については、その塩(たとえば上記化合物[Ⅰ]で述べたごとき酸との塩等)も含めて、単に化合物[Ⅰ^a]、[Ⅱ]、[Ⅲ]、[Ⅳ]、[Ⅴ]、[Ⅵ]と略称する。

(A) 化合物[Ⅱ]と化合物[Ⅲ]とホルムアルデヒドとを反応させることにより化合物[Ⅰ^a]が製造される。

化合物[Ⅱ]及び化合物[Ⅲ]は遊離のままで用いてよいが、上記化合物[Ⅰ]で述べたような塩として適宜用いてよい。化合物[Ⅱ]に対し、化合物[Ⅲ]は約1.0～1.5当量、ホルムアルデヒドは約2～4当量用いるのが好ましいが、反応に支障が

一ジメチルホルムアミド(以下D M Fと略称する。)等の酸アミド類、たとえば酢酸エチル等のエステル類、たとえば酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸類などが用いられる。これらの溶媒は単独で用いることもできるし、また必要に応じて二種またはそれ以上の多種類を適當割合例えは1:1～1:10の割合で混合して用いてよい。反応混合物が均一相でない場合には、例えばトリエチルベンジルアンモニウムクロリド、トリn-オクチルメチルアンモニウムクロリド、トリメチルデシルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムプロミド等の四級アンモニウム塩やクラウンエーテル類などの相間移動触媒の存在下に反応を行なってよい。

本反応は、酸性物質の存在下で有利に進行させてもよい。このような酸性物質としては、たとえば塩酸、臭化水素酸等のハロゲン化水素酸、リン酸、酢酸、プロピオン酸等の低級カルボン酸などが、触媒量～大過剰量用いられる。

本反応は通常0～40℃で進行するが、適宜加

ない場合には、化合物[Ⅲ]を約1.5～10当量、ホルムアルデヒドを約4～20当量程度用いてよい。本反応で用いられるホルムアルデヒドの形態は、通常水溶液(ホルマリン)であるが、パラホルムアルデヒドやガス状のホルムアルデヒドであってもよい。

反応は無溶媒で行なってもよいが、通常は適當な溶媒中で行なわれる。このような溶媒としては、例えは水、たとえばメタノール、エタノール、n-ブロバノール、イソブロバノール等のアルコール類、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、たとえばジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、たとえばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素類、たとえばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン(以下T H Fと略称する。)、ジオキサン等のエーテル類、たとえばアセトン等のケトン類、たとえばアセトニトリル等のニトリル類、たとえばジメチルスルホキシド(以下D M S Oと略称する。)等のスルホキシド類、たとえばN,N

熱(40～100℃)して反応時間を短縮することもできる。反応時間は通常、加熱しない場合で2時間～20時間、加熱した場合は10分～5時間程度である。

(B) 化合物[Ⅳ]と化合物[Ⅴ]とを反応させることにより、化合物[Ⅰ^a]が製造される。

化合物[Ⅳ]及び化合物[Ⅴ]は遊離のままで用いてよいが、上記化合物[Ⅰ]で述べたような塩として適宜用いてよい。化合物[Ⅳ]に対し化合物[Ⅴ]は約0.8～1.5当量用いるのが好ましいが、反応に支障がない場合には約1.5～10当量程度用いてよい。

本反応は無溶媒またはたとえば方法(A)で述べたような溶媒中で行なわれる。反応混合物が均一相でない場合は、方法(A)で述べたような相間移動触媒を用いてよい。

本反応は、塩基や、金属塩により促進されてもよい。このような塩基として、例えは炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム

ム、水酸化カルシウム、フェニルリチウム、ブチルリチウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、金属ナトリウム、金属カリウム等の無機塩基、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン、ルチジン、コリジン、4-(ジメチルアミノ)ピリジン、DBU(1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7)等の有機塩基を用いることができる。上記有機塩基はそれ自体溶媒として用いることもできる。また金属塩として、たとえば塩化銅、臭化銅、酢酸銅、硫酸銅などの銅塩、塩化水銀、硝酸水銀、酢酸水銀などの水銀塩などを用いることができる。

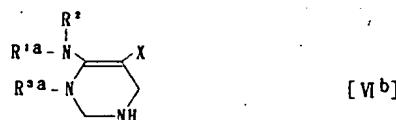
本反応の反応温度は-20°C~150°C、反応時間は10分~20時間であるが、好ましくはそれぞれ0°C~80°C、1時間~10時間である。

また、化合物[VI]またはその塩と化合物[VII]とを反応させることにより、テトラヒドロピリミジン化合物[I^a]を製造することもできる。次の(C)~(F)で具体的に述べる。

ることもできる。

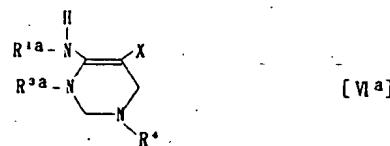
本反応は通常、方法(A)で述べたような溶媒中で行なうのが好ましく、反応系が均一相でない場合は、方法(A)で述べたような相間移動触媒を用いてよい。反応温度は通常、-20~150°C、好ましくは0~80°Cである。反応時間は通常10分~50時間、好ましくは2時間~20時間の範囲である。

(D) 原料としてR^{1a}=Hの化合物[VI]またはその塩を用いる場合、即ち、式



[式中の記号は前記と同意義]で表わされる化合物と化合物[VII]とを反応させることにより化合物[I^a]を製造することができる。本反応は方法(C)で述べたと同様の条件に従って行なうことができる。

(C) 原料としてR^{1a}=Hの化合物[VI]またはその塩を用いる場合、即ち、式

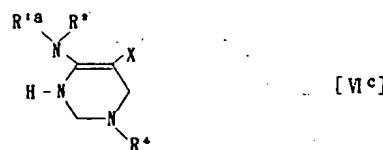


[式中のR^{1a}、R^{3a}、R⁴及びXは前記と同意義を示す。]で表わされる化合物と化合物[VII]とを反応させることにより化合物[I^a]を製造することができる。

化合物[VI^a]に対して化合物[VII]は約0.8~1.5当量用いるのが好ましいが、反応に支障がない場合には大過剰量用いててもよい。

本反応は塩基の存在下に行なって反応を促進させてもよく、このような塩基としては方法(B)で述べたようなもの等を用いることができる。塩基は化合物[VI^a]に対して0.5当量~大過剰量、好ましくは約0.8~1.5当量用いることができる。また有機塩基を用いる場合は、それ自体を溶媒とす

(E) 原料としてR^{1a}=Hの化合物[VI]またはその塩を用いる場合、即ち、式



[式中の記号は前記と同意義]で表わされる化合物と化合物[VII]とを反応させることにより化合物[I^a]を製造することができる。本反応は方法(C)で述べたと同様の条件に従って行なうことができる。

(F) 原料としてR^{1a}=R⁴=Hの化合物[VI]またはその塩を用いる場合、即ち、式



[式中の記号は前記に同意義]で表わされる化合物と化合物[VII]とを反応させることにより化合物

[I^a]を製造することができる。本反応は方法(C)で述べたと同様の条件に従って行なうことができるが、この場合化合物[VII]は、化合物[VI^d]に対して約1.5~2.5当量用いるのがよく、反応を促進させるために塩基を用いる場合は約1.5~3当量の塩基の存在下で反応させるのが好ましい。

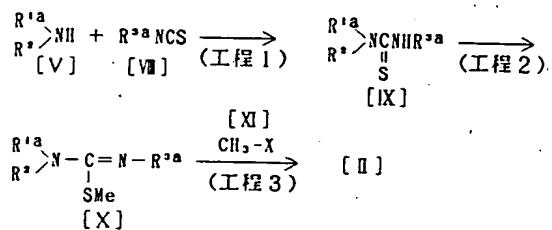
このようにして得られる化合物[I^a]またはその塩は公知の手段、例えば濃縮、減圧濃縮、蒸留、分留、溶媒抽出、液性変換、転溶、クロマトグラフィー、結晶化、再結晶等により、単離精製することができる。

上記本発明方法の原料物質として使用される化合物[II]は例えば[図-1]、[図-2]に従った方法等で製造することができる。

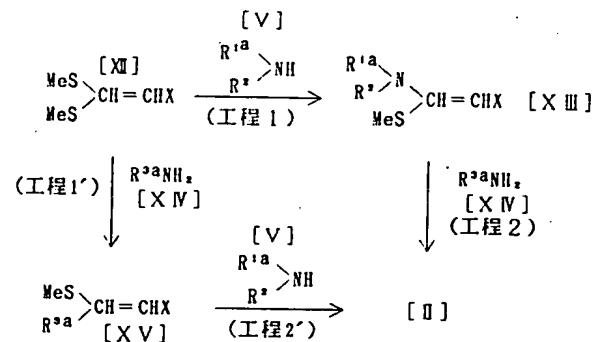
(工程1) 化合物[V]と化合物[VII]を無溶媒もしくは、方法(A)で述べたような溶媒(たとえばエーテル、THF、ジクロロメタン、クロロホルム、アセトン、アセトニトリル、トルエン等の非プロトン性の溶媒が好ましい。)中で反応させ、化合物[IX]を得る。本反応は方法(B)で述べたような塩基を加え反応を促進させることもできる。反応温度、反応時間はR^{1a}, R², R^{3a}によって大きく変化するが、それぞれ0°C~130°C, 10分~10時間が好ましい。化合物[V]に対して化合物[VII]は通常0.8~1.5当量用いられる。

(工程2) 化合物[IX]に、ヨウ化メチル、臭化メチル、ジメチル硫酸等のメチル化剤を反応させて、化合物[X]を得る。本反応は方法(A)で述べたような溶媒中で行なうのが好ましく、また方法(B)で述べたような塩基を加え、反応を促進させることもできる。通常反応温度は0°C~100°C、反応時間は30分~10時間の範囲内である。化合物[IX]に対して、メチル化剤は通常1.0~2.0当量用いられる。

[図-1]



[図-2]



[式中の記号はいずれも前記と同意義を示す。]

[図-1]の方法:

(工程3) 化合物[X]と化合物[XI]を反応させ、化合物[II]を得る。本反応は方法(B)で述べた条件下で行なうことができるが、反応温度は80°C~150°C、反応時間は5時間~100時間であればよく、化合物[XI]を溶媒量用いて行なってよい。

[図-2]の方法:

(工程1) 化合物[XII]に対し、化合物[V]を0.8~1.5当量用いる。通常60°C~100°Cで、1時間~10時間反応させるのがよい。他は方法(B)で述べた条件に従い、化合物[XIII]を得る。

(工程2) 化合物[XIII]に対し、化合物[XIV]を0.8~5当量反応させ、化合物[II]を得る。他の反応条件は(工程1)で述べたものに従ってよい。

(工程1'),(工程2') それぞれ(工程1),(工程2)で述べた反応条件に従い、化合物[XV], 化合物[II]を得る。

[図-1]及び[図-2]の各工程で得られる化合物及び原料化合物[II]は、たとえば上記公知の手

段により単離した後に次の工程の原料として用いることもできるが、次の工程の反応に支障のない限り反応混合物のまま次の工程の原料として用いることもできる。

上記[図-1]及び[図-2]の方法で用いられる原料物質中、化合物[V]はたとえば「新実験化学講座」(丸善), 14-Ⅲ巻, 1332~1399ページ等に記載の方法あるいはそれに準じた方法等により合成することができ、化合物[VI]はたとえば「新実験化学講座」(丸善), 14-Ⅲ巻, 1503~1509ページ等に記載の方法あるいはそれに準じた方法等により合成することができる。また、化合物[XII]はたとえばヘミヘベリヒテ(Chem. Ber.), 100, 591頁(1967)等に記載の方法あるいはそれに準じた方法等により合成することができ、化合物[XIV]はたとえば化合物[V]と同様の方法等により合成することができる。

また、本発明方法の原料物質において、化合物[III]はたとえばすでに述べた化合物[V]と同様の方法等により合成することができ、化合物[IV]は

育苗箱で育てた2葉期イネ苗の茎葉に、供試化合物(下記実施例で得られる化合物のNo.で示す)

5mgをトゥイーン(tween)20[®]を含む0.5mlのアセトンで溶解し、3000倍希釈のダイン(展着剤、武田薬品工業(株)製)水で所定濃度(500ppm)としてスプレーガンで薬液10ml/ペーパーポットを散布した。試験管の底に水を入れ、ここに処理イネ苗を入れた後、トビイロウンカ3令幼虫10頭を放ち、アルミ栓をした。この試験管を25℃の恒温室に収容し、放虫後7日後に死亡虫を数えた。死虫率は次式より計算し、結果を表-1に示した。

$$\text{死虫率}(\%) = \frac{\text{死虫数}}{\text{放虫数}} \times 100$$

一部公知化合物であり、たとえば「薬学雑誌」、第97巻、第262ページ(1977年)に記載の方法又はそれに準じた方法等で製造することができ、化合物[VI]はたとえば「新実験化学講座」(丸善), 14-Ⅰ巻, 307~450ページ、同14-Ⅱ巻, 1120~1133ページ、同14-Ⅲ巻, 1793~1798ページ等に記載の方法あるいはそれに準じた方法等により合成することができる。

なお、化合物[VI]及びその具体例の化合物[VI^a]、[VI^b]、[VI^c]、[VI^d]はいずれも化合物[I^a]に含まれる化合物であるので、既に述べた化合物[I^a]の製造法(A)または(B)に従って製造することができる。

作用

テトラヒドロピリミジン化合物[I]及びその塩は、優れた殺虫作用を有しており、このことは次の試験例からも明らかである。

試験例1 トビイロウンカ(Nilaparvata lugens)に対する効果

表-1

化合物No.	死虫率(%)
1	100
2	100
3	100
4	100
5	100
6	100
7	100
8	100
9	100
10	100
12	100
13	100
14	100
15	100
16	100
17	100
18	100
19	100
20	100
21	100
24	100
26	100
27	100
28	100
29	100
30	100
31	100

3 2	1 0 0
3 3	1 0 0
3 4	1 0 0
3 5	1 0 0
3 6	1 0 0
3 7	1 0 0
3 8	1 0 0
3 9	1 0 0
4 1	1 0 0
4 2	1 0 0
4 3	1 0 0
4 4	1 0 0
4 5	1 0 0
4 6	1 0 0
4 8	1 0 0
4 9	1 0 0
5 0	1 0 0
5 2	1 0 0
5 3	1 0 0
5 4	1 0 0
5 6	1 0 0
5 7	1 0 0
5 8	1 0 0
5 9	1 0 0

この表-1は、テトラヒドロピリミジン[1]またはその塩がトビイロウンカに対して優れた殺虫

表-2

化合物No.	死虫率(%)
7	1 0 0
8	1 0 0
9	1 0 0
1 0	1 0 0
1 3	1 0 0
1 4	1 0 0
1 5	1 0 0
1 7	1 0 0
2 4	1 0 0
2 8	1 0 0
3 1	1 0 0
3 3	1 0 0
3 4	1 0 0
3 5	1 0 0
3 6	1 0 0
3 7	1 0 0
4 2	1 0 0
4 3	1 0 0
4 4	1 0 0
4 5	1 0 0
5 3	1 0 0
5 6	1 0 0
5 7	1 0 0
5 8	1 0 0
5 9	1 0 0

作用を有していることを明らかにする。

試験例2 ハスモンヨトウ(*Spodoptera litura*)に対する効果

ダイズ幼植物(单葉展開期)に、供試化合物(下記実施例で得られる化合物のNo.で示す)1 mgをトゥィーン20[®]を含む0.5%のアセトンで溶解し、3000倍希釈のダイン水で所定濃度(500 ppm)としてスプレーガンで薬液20 ml/ポットを散布した。薬液が乾いた後、ダイズの单葉2枚を切り取り、アイスクリームカップに収め、ハスモンヨトウの3令幼虫10頭を放ち、放虫後カップを室内(25°C)に置き、2日後の死虫数を数えた。死虫率は試験例1に示した式より計算し、結果を表-2に示した。

この表-2は、テトラヒドロピリミジン[1]またはその塩がハスモンヨトウに対して、優れた殺虫作用を有していることを立証する。

実施例

次に、実施例及び参考例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるべきものではない。

実施例及び参考例のカラムクロマトグラフィーにおける溶出はTLC (Thin Layer Chromatography, 薄層クロマトグラフィー)による観察下に行なわれた。TLC観察においては、TLCプレートとしてメルク(Merck)社製のキーゼルゲル60 F₂₅₄(70~230メッシュ)を、展開溶媒としてはカラムクロマトグラフィーで溶出溶媒として用いられた溶媒を、検出法としてUV検出器を採用した。カラム用シリカゲルは同じくメルク社製のキーゼルゲル60(70~230メッシュ)を用いた。NMRスペクトルはプロトンNMRを示し、内部基準としてテトラメチルランを用いて、VARIAN EM390(90

MHz)型スペクトルメーターで測定し、全δ値をppmで示した。展開溶媒として混合溶媒を用いる場合に()内に示した数値は各溶媒の容量混合比である。

尚、下記実施例、参考例及び表-3で用いる略号は、次のような意義を有する。

Me: メチル基, Et: エチル基, n-Pr: n-プロピル基, i-Pr: イソプロピル基, t-Bu: t-ブチル基, Ph: フェニル基, s: シングレット, br: ブロード(幅広い), d: ダブレット, t: トリプレット, q: クワルテット, m: マルチプレット, dd: ダブレットダブレット, J: カップリング定数, Hz: ヘルツ, CDCl₃: 重クロロホルム, DMSO-d₆: 重DMSO, %: 重量%, Mp: 融点

また室温とあるのは約15~25°Cを意味する。

参考例1

塩化チオニル87.4g, 1,2-ジクロロエタン10.0mlの混合物に5~20°Cの水浴中で、2-クロロ-5-(ヒドロキシメチル)ビリジン70.3gと1,2-ジクロロエタン50mlの混合物を

ノール(4:1)で精製し、7.66gの5-(アミノメチル)-2-クロロビリジンを黄色固体として得た。

¹H NMR(CDCl₃): 1.60(2H, s), 3.90(2H, s), 7.28(1H, d, J=8.5Hz), 7.67(1H, dd, J=8.5, 2.5Hz), 8.33(1H, d, J=2.5Hz)

同様にして5-(アミノメチル)-2-ブロモビリジン、5-(アミノメチル)-2-クロロチアゾール及び5-(アミノメチル)-2-(4-クロロフェノキシ)ビリジンを得た。

参考例3

40%メチルアミン水溶液36gとアセトニトリル200mlの混合溶液に、室温で2-クロロ-5-(クロロメチル)ビリジン15.05gとアセトニトリル50mlの混合溶液を1時間で滴下し、さらに1時間30分かくはんした。反応混合物を濃縮し、残留物に水100mlを加え、重そうで中和し、食塩で飽和後、ジクロロメタンで抽出した(200ml×2)、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮し、残留物をカラムクロマトグラフィーで乾燥後濃縮し、残留物をカラムクロマトグラフィー

30分間で滴下し、その後室温で1時間30分、加热還流下で4時間30分かくはんした。濃縮後、残留物にクロロホルム200ml、水60mlを加え、かくはんしながら炭酸水素ナトリウム20gを少しづつ加えた。有機層を分離し、活性炭処理後濃縮し、75.9gの2-クロロ-5-(クロロメチル)ビリジンを黄褐色固体として得た。

¹H NMR(CDCl₃): 4.57(2H, s), 7.34(1H, d, J=8.5Hz), 7.72(1H, dd, J=8.5, 2.5Hz), 8.40(1H, d, J=2.5Hz)

参考例2

2-クロロ-5-(クロロメチル)ビリジン14.99g, 25%アンモニア水63.01g, アセトニトリル60mlの混合物をステンレス製耐圧反応容器に入れ、80°Cの油浴中で2時間かくはんした。反応混合物に30%水酸化ナトリウム水溶液12.3gを加え濃縮した。残留物にエタノール200mlを加え、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、不溶物を沪別した。沪液を濃縮後、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ジクロロメタン-メタ

- (展開溶媒:ジクロロメタン-メタノール(4:1))により精製し、8.77gの2-クロロ-5-(メチルアミノメチル)ビリジンを黄褐色液体として得た。

¹H NMR(CDCl₃): 1.30(1H, br. s), 2.44(3H, s), 3.75(2H, s), 7.30(1H, d, J=8.4Hz), 7.68(1H, dd, J=8.4, 2.4Hz), 8.35(1H, d, J=2.4Hz)

同様にして、2-クロロ-5-(エチルアミノメチル)ビリジン、2-クロロ-5-(イソプロピルアミノメチル)ビリジン、2-(4-クロロフェノキシ)-5-(エチルアミノメチル)ビリジン及び3-(メチルアミノメチル)ビリジンを得た。

参考例4

2-クロロ-5-(メチルアミノメチル)ビリジン2.81gとジクロロメタン10mlの混合溶液に、約20°Cの水浴中でイソチオシアヌ酸メチル1.44gのジクロロメタン2ml溶液を10分間で滴下した。30分間攪拌後、反応混合物を濃縮し、残留物をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ジクロロメタン-メタノール(20:1))で精製

し、3.33gの1-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-1,3-ジメチルチオ尿素を得た。

上記チオ尿素2.56g、THF 20mlの混合溶液に、氷冷下、水素化ナトリウム(油性、60%) 0.294gを少しづつ加え、30分間攪はんした。氷冷下、ヨードメタン1.74gのTHF 2ml溶液を5分間で滴下し、室温で3時間攪はん後、濃縮し、ジクロロメタン50mlを加え、水洗した。有機層を濃縮後、ニトロメタン200mlを加え、

12時間加热還流した。反応混合物を濃縮後、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒：ジクロロメタン-メタノール(9:1))により精製し、1.63gの1-[N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-N-メチルアミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレンを得た。Mp 103~104°C
同様にして以下の化合物を得た。

1-[N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-N-エチルアミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン。

1-[N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)

残留物をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒、ジクロロメタン-メタノール(30:1))により精製し、さらに1.15gの上記化合物を得た。

同様にして以下の化合物を得た。

1-[N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-N-メチルアミノ]-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン。

1-[N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-N-エチルアミノ]-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン。

1-(N-メチル-N-ピリジルメチルアミノ)-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン。

1-(6-ブロモ-3-ピリジルメチルアミノ)-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン。

1-[6-(4-クロロフェノキシ)-3-ピリジルメチルアミノ]-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン。

1-(6-クロロ-3-ピリジルアミノ)-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン。

1-メチルチオ-1-(3-ピリジルメチルア

-N-イソプロピルアミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン。

1-[N-(6-クロロ-3-ピリジル)-N-メチルアミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン。

1-[N-[6-(4-クロロフェノキシ)-3-ピリジルメチル]-N-エチルアミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン。

参考例 5

1,1-ビス(メチルチオ)-2-ニトロエチレン6.61g、アセトニトリル100mlの混合物に加热還流下、5-アミノメチル-2-クロロピリジン4.28gのアセトニトリル10ml溶液を3時間30分で滴下し、さらに2時間加热還流した。冷時、不溶物(副生物の1,1-ビス(6-クロロ-3-ピリジルメチルアミノ)-2-ニトロエチレン)をろ過して除き、ろ液を濃縮後、酢酸エチルで洗い、4.83gの1-(6-クロロ-3-ピリジルメチルアミノ)-1-メチルチオ-2-ニトロエチレンを得た。酢酸エチル洗浄液を濃縮し、

ミノ)-2-ニトロエチレン。

1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチルアミノ)-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン。

参考例 6

1-(6-クロロ-3-ピリジルメチルアミノ)-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン2.0g、40%メチルアミン水溶液1.8g、アセトニトリル20mlの混合物を3時間加热還流したのち、濃縮し、残留物をジクロロメタンで洗い、1.73gの1-(6-クロロ-3-ピリジルメチルアミノ)-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレンを得た。Mp 181~183°C

同様にして以下の化合物を得た。

1-(6-クロロ-3-ピリジルメチルアミノ)-1-ジメチルアミノ-2-ニトロエチレン。

1-(6-クロロ-3-ピリジルメチルアミノ)-1-エチルアミノ-2-ニトロエチレン。

1,1-ビス(6-クロロ-3-ピリジルメチルアミノ)-2-ニトロエチレン。

1-アミノ-1-(6-クロロ-3-ピリジル

メチルアミノ)-2-ニトロエチレン,
 1-(6-クロロ-3-ピリジルメチルアミノ)-
 -1-イソプロビルアミノ-2-ニトロエチレン,
 1-アミノ-1-[N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-N-メチルアミノ]-2-ニトロエチレン,
 1-アミノ-1-[N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-N-エチルアミノ]-2-ニトロエチレン,
 1-アミノ-1-(N-メチル-N-ピリジルメチルアミノ)-2-ニトロエチレン,
 1-(6-ブロモ-3-ピリジルメチルアミノ)-
 -1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン,
 1-[6-(4-クロロフェノキシ)-3-ピリジルメチルアミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン,
 1-(6-クロロ-3-ピリジルアミノ)-1-
 メチルアミノ-2-ニトロエチレン,
 1-アミノ-1-(3-ピリジルメチルアミノ)-
 -2-ニトロエチレン,

3-メチル-4-メチルチオ-5-ニトロ-1
 -ブロビル-1,2,3,6-テトラヒドロピリミジン,

1-イソプロビル-3-メチル-4-メチルチ
 オ-5-ニトロ-1,2,3,6-テトラヒドロピリミジン,

3-メチル-4-メチルチオ-5-ニトロ-1
 -フェニル-1,2,3,6-テトラヒドロピリミジン,

3-エチル-1-メチル-4-メチルチオ-5
 -ニトロ-1,2,3,6-テトラヒドロピリミジン,

3-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-1-
 メチル-4-メチルチオ-5-ニトロ-1,2,3,
 6-テトラヒドロピリミジン,

3-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-1-
 エチル-4-メチルチオ-5-ニトロ-1,2,3,
 6-テトラヒドロピリミジン,

4-メチルチオ-5-ニトロ-1,3-ビス(3
 -ピリジルメチル)-1,2,3,6-テトラヒドロ

1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチルアミノ)-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン。

参考例7

1-メチルアミノ-1-メチルチオ-2-ニトロエチレン 5.93g、37%ホルムアルデヒド水溶液 7.15g、アセトニトリル 100mlの混合物に、氷冷下40%メチルアミン水溶液 3.42gのアセトニトリル 10ml溶液を1時間30分間で滴下、室温で8時間攪拌した。一夜放置後、濃縮し、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ジクロロメタン-メタノール(20:1))で精製し、5.82gの1,3-ジメチル-4-メチルチオ-5-ニトロ-1,2,3,6-テトラヒドロピリミジンを得た。シロップ状液体。

¹H NMR(CDCl₃): 2.43(3H,s), 2.50(3H,s), 3.29(3H,s), 3.77(2H,s), 3.86(2H,s)。

同様にして、以下の化合物を得た。

1-エチル-3-メチル-4-メチルチオ-5-ニトロ-1,2,3,6-テトラヒドロピリミジン,

ピリミジン。

実施例1

1-[N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-N-メチルアミノ]-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン 0.898g、40%メチルアミン水溶液 0.31g、エタノール 5ml、THF 5mlの混合物に、氷冷下37%ホルムアルデヒド水溶液 0.601gを20分間で滴下し、室温で一夜攪拌した。濃縮後、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒:ジクロロメタン-メタノール(10:1))で精製し、1.00gの4-[N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-N-メチルアミノ]-1,3-ジメチル-5-ニトロ-1,2,3,6-テトラヒドロピリミジン(化合物No.1)を得た。シロップ状液体。

元素分析(C₁₁H₁₄N₂O₂C₆H₅)

計算値 C : 50.08、H : 5.82、N : 22.46

実測値 C : 49.94、H : 5.60、N : 22.62

¹H NMR(CDCl₃): 2.44(3H,s), 2.80(3H,s), 3.08(3H,s), 3.60(2H,s), 3.69(2H,s), 4.1~4.

6(2H, m), 7.36(1H, d, J = 8.5Hz), 7.73(1H, dd, J = 8.5, 2.5Hz), 8.34(1H, d, J = 2.5Hz)。

実施例2

1-(6-クロロ-3-ピリジルメチルアミノ)-1-メチルアミノ-2-ニトロエチレン0.52g, t-ブチルアミン0.20g, アセトニトリル5mlの混合物に、氷冷下37%ホルマリン水溶液0.50gを10分間で滴下し、氷冷下で1時間、室温で2時間30分かくはんした。反応混合物を濃縮し、残留物をカラムクロマトグラフィー(展開溶媒、酢酸エチル)で精製し、まず0.52gの1-t-ブチル-4-(6-クロロ-3-ピリジルメチルアミノ)-3-メチル-5-ニトロ-1,2,3,6-テトラヒドロピリミジン(化合物No.17)と1-t-ブチル-3-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-4-メチルアミノ-5-ニトロ-1,2,3,6-テトラヒドロピリミジン(化合物No.44)の混合物を得た。この混合物より、さらに精密なカラムクロマトグラフィーにより化合物No.44と化合物No.17(この順に留出する)を

で精製し、0.33gの1,3-ジメチル-4-(3-ピリジルメチルアミノ)-5-ニトロ-1,2,3,6-テトラヒドロピリミジン(化合物No.31)を得た。シロップ状液体。

元素分析値(C₁₂H₁₄N₂O₂)

計算値 C : 54.74, H : 6.51, N : 26.60

実測値 C : 54.62, H : 6.36, N : 26.41

¹H N M R (C D C l₃) : 2.39(3H, s), 3.12(3H, s), 3.67(2H, s), 3.78(2H, s), 4.59(2H, d, J = 5.7Hz), 7.2~7.45(1H, m), 7.65~7.85(1H, m), 8.5~8.7(2H, m), 10.86(1H, br, t, J = 5.7Hz)

実施例4

4-(6-クロロ-3-ピリジルメチルアミノ)-1,3-ジメチル-5-ニトロ-1,2,3,6-テトラヒドロピリミジン(化合物No.13)0.27g, 乾燥T H F 5ml, 乾燥アセトニトリル5mlの混合物に、氷冷下、水素化ナトリウム(60%, 油性)0.0239gを少しづつ、1分間で加えた。

室温で30分間かくはん後、氷冷下、ギ酸酢酸無水物0.24gのT H F 1ml溶液を4分間で滴下し、

分離した。

化合物No.17: Mp 169~170°C

¹H N M R (δ, C D C l₃) : 1.13(9H, s), 2.97(3H, s), 3.63(2H, s), 3.72(2H, s), 4.53(2H, d, J = 6.0Hz), 7.35(1H, d, J = 8.5Hz), 7.73(2H, dd, J = 8.5, 2.5Hz), 8.37(1H, d, J = 8.5Hz), 10.43(1H, br, t, J = 6Hz)

化合物No.44: Mp 160~161°C

¹H N M R (δ, C D C l₃) : 1.04(9H, s), 3.03(3H, d, J = 6Hz), 3.55(2H, s), 3.72(2H, s), 4.36(2H, s), 7.40(1H, d, J = 8.5Hz), 7.75(1H, dd, J = 8.5Hz, 2.5Hz), 8.45(1H, d, J = 2.5Hz), 10.42(1H, br, s)

実施例3

1,3-ジメチル-4-メチルチオ-5-ニトロ-1,2,3,6-テトラヒドロピリミジン0.61g, 3-ピリジルメチルアミン0.357g, アセトニトリル6mlの混合物を室温で5時間攪はんした後、濃縮し、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒; ジクロロメタン-メタノール(10:1))

室温で3時間かくはんした。濃縮後、カラムクロマトグラフィー(展開溶媒、ジクロロメタン-メタノール(20:1))で精製し、0.14gの4-[N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-N-ホルミルアミノ]-1,3-ジメチル-5-ニトロ-1,2,3,6-テトラヒドロピリミジン(化合物No.30)をシロップ状液体として得た。

¹H N M R (δ, C D C l₃) : 2.41(3H, s), 2.93(3H, s), 3.6~4.0(4H, m), 4.63(1H, d, J = 14.7Hz), 4.87(1H, d, J = 14.7Hz), 7.33(1H, d, J = 8.5Hz), 7.78(1H, dd, J = 8.5, 2.5Hz), 8.21(1H, s), 8.32(1H, d, J = 2.5Hz)

上記本発明の製造法あるいは実施例1~4に従って、下記表-3に示す化合物を製造した。表-3には、実施例1~4で得た化合物も含まれている。

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Mp(°C) (シロップ) ^{b)}	製造法 (準用し た実地 例No.)		化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Mp(°C) (シロップ) ^{a)}
						〔例No.〕	〔例No.〕						
10		Me	Me	CH ₂ CH ₂ OH	120	1							
11		Et	Me	Me	(シロップ) ^{b)}	1							
12	He	Me	Cl-C(=O)-CH ₂	Me	(シロップ) ^{b)}	1							
13		H	Me	Me	144-145	3	1	Cl-C(=O)-CH ₂	Me	Me	Me	t-Bu	147-150
14		H	Me	Et	119-121	3	2	Cl-C(=O)-CH ₂	Me	Me	Me	t-Bu	147-150
15		H	Me	n-Pr	103-108	3	3	Cl-C(=O)-CH ₂	Me	Me	Me	Et	131-133
表-3													
化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Mp(°C) (シロップ) ^{b)}	製造法 (準用し た実地 例No.)		化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Mp(°C) (シロップ) ^{a)}
						〔例No.〕	〔例No.〕						
16		H	Me	i-Pr	(シロップ) ^{b)}	3	4	Cl-C(=O)-CH ₂	Me	Me	Me	CH ₃ Ph	152-155
17		H	Me	t-Bu	169-170	2	5	Cl-C(=O)-CH ₂	Et	Me	Me	Et	(シロップ) ^{b)}
18		H	Me	Ph	193-195 (分解)	3	6	Cl-C(=O)-CH ₂	Me	Me	Me	CH ₃ CF ₃	115-120
19		H	Me	CH ₃ Ph	146-150	2	7	Cl-C(=O)-CH ₂	Me	Me	Me	Et	139-140
20		H	Et	Me	135-138	3	8	Cl-C(=O)-CH ₂	Me	Me	Me	Et	82.5-83
21		H	Et	Et	95-101	2	9	Cl-C(=O)-CH ₂	Me	Me	Me	Et	152-152.5

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	製造法 (準用し た実施 例No.)	化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	製造法 (準用し た実施 例No.)	
36	C ₂ H ₅ -S-C ₂ H ₅	H	Me	PhCH ₃	143-143.5	2	C ₂ H ₅ -CH ₂	H	C ₂ H ₅ -CH ₂	Me	150-153	1
37	C ₂ H ₅ -S-C ₂ H ₅	H	Me	Me-C ₂ H ₅	116-119	2	C ₂ H ₅ -CH ₂	H	C ₂ H ₅ -CH ₂	Et	164-165 (分解)	1
38	C ₂ H ₅ -CH ₂	H	Me	Me	147-149	3	C ₂ H ₅ -CH ₂	H	Me	C ₂ H ₅ -CH ₂	198-200 (分解)	2
39	C ₂ H ₅ -CH ₂	H	Me	Me	125-129	3	C ₂ H ₅ -CH ₂	H	Me	H		2
40	C ₂ H ₅ -C ₂ H ₅ -O-C ₂ H ₅	H	Me	Me	116-117	2	C ₂ H ₅ -CH ₂	H	Me	Me	185-187	2
41	PhCH ₃	H	PhCH ₃	PhCH ₃	112-115	1	C ₂ H ₅ -CH ₂	H	i-Pr	C ₂ H ₅ -CH ₂	(シロップ) ^{b)}	2
42	Me	H	C ₂ H ₅ -CH ₂	Me	141-145	3	C ₂ H ₅ -CH ₂	Me	H	Me	130-131	1

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	製造法 (準用し た実施 例No.)	化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	製造法 (準用し た実施 例No.)	
43	Me	H	C ₂ H ₅ -CH ₂	Et	152-153	3	C ₂ H ₅ -CH ₂	Et	H	Me	134-136	1
44	Me	H	C ₂ H ₅ -CH ₂	t-Bu	160-161	2	C ₂ H ₅ -CH ₂	CHO	Me	Me	(シロップ) ^{c)}	4
45	Me	H	C ₂ H ₅ -CH ₂	CH ₃ Ph	168-171	2	C ₂ H ₅ -CH ₂	H	Me	Me	(シロップ) ^{d)}	3
46	Me	H	C ₂ H ₅ -CH ₂	C ₂ H ₅ -CH ₂	191-193 (分解)	2	C ₂ H ₅ -CH ₂	Me	H	Me	149-150	2
47	Me	H	C ₂ H ₅ -CH ₂	H		2	Bu-C ₂ H ₅	H	Me	Me	140-143	2
48	Et	H	C ₂ H ₅ -CH ₂	Et	91-96	2	C ₂ H ₅ -CH ₂	H	Me	Me	124-127	2
49	i-Pr	H	C ₂ H ₅ -CH ₂	Me	(シロップ) ^{b)}	2	C ₂ H ₅ -CH ₂	H	Me	Et	(シロップ) ^{b)}	2

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	製造法 (^a 実施 例No.)		Mp(°C)
					C ₆ H ₅ -CH ₂	C ₆ H ₅ -CH ₂	(シリカブ) b)
50	i-Pr	H	C ₆ H ₅ -CH ₂	C ₆ H ₅ -CH ₂	158-160	2	
51	H	H	C ₆ H ₅ -CH ₂	Me	141-142 (分解)	1	
52	Me	H	C ₆ H ₅ -CH ₂	Me			
53	Me	H	Br-C ₆ H ₄ -CH ₂	Me	157-159	2	
54	Me	H	C ₆ H ₅ -CH ₂	C ₆ H ₅ -CH ₂	146-147	3	
55	Me	H	C ₆ H ₅ -O-C ₆ H ₄ -CH ₂	Me	167-168	2	

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	製造法 (^a 実施 例No.)		Mp(°C)
					C ₆ H ₅ -S-CH ₂	C ₆ H ₅ -S-CH ₂	(シリカブ)
56	Me	H	C ₆ H ₅ -S-CH ₂	Me	152-154	2	
57	Me	H	C ₆ H ₅ -S-CH ₂	Et	120.5-124.5	2	
58	Me	H	C ₆ H ₅ -S-CH ₂	PhCH ₂	171.5-173.5	2	
59	Me	H	C ₆ H ₅ -S-CH ₂	Me-O-CH ₂	165-167	2	
60	H	H	C ₆ H ₅ -S-CH ₂	Et		3	

表-4

化合物 No.	¹ H NMR (測定溶媒: C D C l ₃)
5	1.18(3H, t, J = 7.0Hz), 2.40(3H, s), 3.02(3H, s) 3.22(2H, q, J = 7.0Hz), 3.59(4H, s), 4.00~4.67 (2H, m), 7.33(1H, d, J = 8.5Hz), 7.72(1H, dd, J = 8.5, 2.5Hz), 8.32(1H, d, J = 2.5Hz)
11	1.17(3H, t, J = 7.2Hz), 2.41(3H, s), 2.7~3.4(5H, m), 3.62(4H, s), 4.0~4.7(2H, m), 6.93(1H, d, J = 8.5Hz), 7.0~7.2(2H, m), 7.25~7.45(2H, m), 7.73 (1H, dd, J = 8.5, 2.5Hz), 8.09(1H, d, J = 2.5Hz)
12	2.39(3H, s), 2.87(6H, s), 3.51(2H, s), 3.58(2H, s), 4.43(2H, s), 7.33(1H, d, J = 8.1Hz), 7.71(1H, dd, J = 8.1, 2.7Hz), 8.38(1H, d, J = 2.7Hz)
16	1.07(6H, d, J = 6.5Hz), 2.4~3.1(1H, m), 3.05(3H, s), 3.73(2H, s), 3.77(2H, s), 4.57(2H, d, J = 6.0 Hz), 7.35(1H, d, J = 8.4Hz), 7.73(1H, dd, J = 8.4, 2.5Hz), 8.38(1H, d, J = 2.5Hz), 10.67(1H, br. t, J = 6.0Hz),
27	1.19(6H, d, J = 7.0Hz), 3.38(4H, s), 3.57(2H, s), 4.00(1H, m), 4.47(2H, d, J = 6.0Hz), 7.27(2H, d, J = 8.5Hz), 7.63(2H, dd, J = 8.5, 2.5Hz), 8.30(2H, d, J = 2.5Hz), 10.43(1H, t, J = 6.0Hz)

つづく

35	1.14(3H, t, J = 7.0Hz), 2.55(2H, q, J = 7.0Hz), 3.08(3H, s), 3.69(2H, s), 3.79(2H, s), 4.62(2H, d, J = 6.0Hz), 7.50(1H, s), 10.51(1H, br. t, J = 6.0Hz)
49	1.26(6H, d, J = 6.0Hz), 2.37(3H, s), 3.50(2H, s), 3.58(2H, s), 3.9~4.3(1H, m), 4.47(2H, s), 3.9~ 4.3(1H, m), 7.40(1H, d, J = 8.5Hz), 7.67(1H, dd, J = 8.5, 2.5Hz), 8.37(1H, d, J = 2.5Hz), 10.07(1H , d, J = 8.5Hz)
50	1.28(6H, d, J = 6.0Hz), 3.51(2H, s), 3.6~3.9(5H, m), 4.37(2H, s), 7.28(1H, d, J = 8.5Hz), 7.32(1H, d, J = 8.5Hz), 7.48(1H, dd, J = 8.5, 2.5Hz), 7.53(1H, dd, J = 8.5, 2.5Hz), 8.30(2H, d, J = 2.5Hz), 9.97(1H, d, J = 9.0Hz)

実施例 5

化合物 No. 2 (20重量%), キシレン (75重量%), ポリオキシエチレングリコールエーテル (ノニポール 85[®]) (5重量%) をよく混合して、乳剤を製造した。

実施例 6

化合物 No. 7 (30重量%), リグニンスルホン酸ナトリウム (5重量%), ポリオキシエチレングリコールエーテル (ノニポール 85[®]) (5重量%) をよく混合して、乳剤を製造した。

a) ¹H NMR: 実施例 1 に記載b) ¹H NMR: 下記表-4 に記載c) ¹H NMR: 実施例 4 に記載d) ¹H NMR: 実施例 2 に記載

リコールエーテル(ノニポール85[®])(5重量%),
ホワイトカーボン(30重量%),クレイ(30重量%)
をよく混合して、水和剤を製造した。

実施例7

化合物No.13(3重量%),ホワイトカーボン(3
重量%),クレイ(94重量%)をよく混合して粉剤
を製造した。

実施例8

化合物No.17(10重量%),リグニンスルホ
ン酸ナトリウム(5重量%),クレイ(85重量%)
をよく粉碎混合し、水を加えてよく練り合わせた
後、造粒乾燥して粒剤を製造した。

発明の効果

本発明は、優れた殺虫剤を提供することにより
農業に貢献する。

代理人 弁理士 岩田 弘(ほか4名)